

## Demirci (Manisa) Kyanit Cevherinin Zenginleştirilmesi ve Seramik Üretiminde Kullanımı

C.B. Emrullahoğlu, A. Aybey & Ö.F. Emrullahoğlu

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon

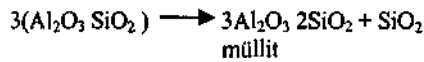
**ÖZET:** Bu çalışmada, Demirci (Manisa) kyanit cevherinin sarsıntılı masa ile zenginleştirilmesi ile elde edilen konsantreden müllit üretimi ile ilgili deneyler ve sonuçları sunulmuştur. Laboratuvar çalışmaları; cevherin karakterizasyonu, merdaneli kırıcıda 1 mm altına kırma, -1+0.5 ve -0.5+0.1 mm elek fraksiyonlarına ayırmak için 1 ve 0.5 mm açıklıklı eleklerden eleme, sarsıntılı masa ile zenginleştirme, elde edilen konsantreyi bilyalı değirmende 0.150 mm altına öğütme, kuru preste şekillendirme, 1300, 1350 ve 1400 °C sıcaklıklarda sinterleme ve son ürünlerin karakterizasyonundan oluşmaktadır. Sonuç olarak literatürde belirtildiği gibi 1350 °C de sinterleme işlemleri sonucu müllit oluşmuş ve numuneler hacimce büyümüştür.

**ABSTRACT:** This study describes the experiments and results of a laboratory scale investigation on mullite production from kyanite concentrate obtained from Demirci (Manisa) kyanite ore using shaking table. The laboratory work essentially consists of characterization of ore, crushing to minus 1 mm using roll crusher, screening using 1 and 0.5 mm sieve to obtain -1+0.5 and -0.5+0.1 mm sieve fractions, concentrating by shaking table, grinding of the concentrate to minus 0.150 mm using ball mill, shaping by dry pressing, sintering and characterization of the final products. As a result mullite phase formed and the samples expanded at 1350 °C sintering temperature as explained at literature.

### 1. GİRİŞ

Seramik ve refrakter endüstrisinin en önemli hammaddelerinden biri olan müllit iki şekilde üretilmektedir. Birincisi tabii olarak aynı formüle sahip ( $Al_2SiO_5$ ) silimanit, andalusit ve kyanit (dişten) 'in 1310-1545 °C aralığında sinterlenmesi ile, ikincisi ise gerekli kimyasal bileşimdeki hammaddelerin öğütme ve karıştırma işlemlerinden sonra 1500 °C civarında sinterlenmesi ile üretilir (Emrullahoğlu 1975)

Silimanit grubu minerallerin hepsi ısıtıldıklarında müllit ve camlaşmış silis meydana getirirler.



En kolay olarak kyanit 'de meydana gelen bu reaksiyon yavaş olarak 1310 °C de başlar ve ani olarak hızlanarak 1350-1380 °C arasında % 17 genleşme meydana getirir. Dolayısı ile kyanit 'in refrakter tuğlası endüstrisinde kullanılmadan önce

kalsine edilmesi gerekmektedir (Varley., 1972). Tane boyutu büyüdükçe genleşme de büyümektedir. (Ceramic Ind. 2003)

Az bulunan andalusit ise 1380-1400 °C arasında müllitleşir. Yavaş olarak meydana gelen hacim genleşmesi % 5-6 civarında olduğundan uygun kimyasal bileşime sahipse doğrudan doğruya refrakter endüstrisinde kullanılabilir (Varley 1972)

Silimanit ise 1545 °C 'den evvel müllite dönüşmez. Bu ısıdaki genleşme % 5-6 arasındadır.

Adı geçen ısı reaksiyonlarında oluşan müllit iğne şeklinde her yönde dağılmış kristaller meydana getirerek tuğlaya mekanik mukavemet kazandırmaktadır

Demirci kyanit cevheri ile ilgili olarak daha önce yapılan çalışmada (Emrullahoğlu 1975, 1981) cevherin karakterizasyonu ve çeşitli cevher hazırlama yöntemleri ile zenginleştirilmesi deney ve sonuçları sunulmuş, elde edilen konsantrenin

sadece pişme rengine bakılarak seramik sektöründe kullanılabileceği bildirilmiştir. Bu çalışmada ise hem sarsıntılı masa ile zenginleştirme yapılmış ve hem de sarsıntılı masada elde edilen konsantre kullanılarak müllit ürün üretimi gerçekleştirilmiştir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Çalışmada Kullanılan Malzeme

Kyanit yatağı Manisa'nın Demirci ilçesi yakınındadır. MTA Enstitüsünün Ege Bölgesindeki yapmış olduğu araştırma raporuna göre bölgede gnays ve mikaşitlerin yaygın olduğu belirtilmektedir. İşletme eski ve kapatılmış bir işletme olup faaliyette olduğu sıralarda çıkartılmış cevher dış etkenler nedeniyle geniş bir araziye yayılmıştır. Deneylerde kullanılan numuneler bu sahadan en iri boyutu 10 cm olan parçalardan toplanmıştır. Tuvenan cevherin kimyasal ve mineralojik analiz sonuçları çizelge 1, 2 ve 3 'de sunulmuştur (Emrullahoğlu 1975 ve 1981).

### 2.2. Sarsıntılı Masada Zenginleştirme Deneyleri

Tuvenan cevher merdaneli kırıcıda 1 mm altına kırılarak, -1+0.5 ve -0.5+0.1 mm elek fraksiyonlarına ayrılmış, Deister marka sarsıntılı masada aynı aynı zenginleştirilmiştir. Tuvenan cevherin, sarsıntılı masadan elde edilen konsantre ve artığın XRD analiz sonuçları şekil 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Demirci tuvenan kyanit cevherinin kimyasal analizi (Emrullahoğlu 1981)

| Bileşenler                     | %     |
|--------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 44.44 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 48.33 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.75  |
| K <sub>2</sub> O               | 1.56  |
| Na <sub>2</sub> O              | 1.81  |
| Kızdırma Kaybı                 | 1.65  |
| Toplam                         | 99.45 |

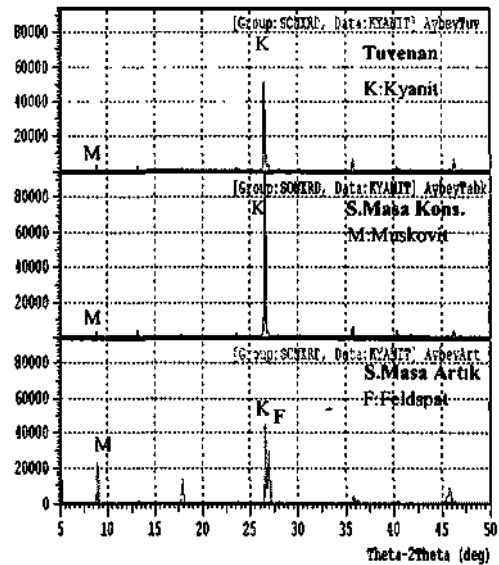
Kyanit uzun kristaller halinde, genellikle renkleri mavi olup bazen beyaz ve bazen de içerdiği demir oksitlerden dolayı kahverengimtıraktır.

Çizelge 2. Polanzan ve binoküler stereo mikroskopta tespit edilen mineraller

| Mineraller      | Bileşimleri  |
|-----------------|--|
| Kyanit          | Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>   |
| Kuvars          | SiO <sub>2</sub>   |
| Muskovit        | K <sub>2</sub> O,3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,6SiO <sub>2</sub> ,2H <sub>2</sub> O     |
| Biotit          | (H,K) <sub>2</sub> (Mg,Fe) <sub>7</sub> Al <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>   |
| Albit(feldsbat) | Na <sub>2</sub> O,Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,6SiO <sub>2</sub>                        |
| Limonit         | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> xH <sub>2</sub> O   |
| Manyetit        | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   |
| Almandin(Gröna) | 3FeO,Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,3SiO <sub>2</sub>                                     |
| Turmalin        | (Fe,Mg),Al <sub>3</sub> B <sub>3</sub> (OH),Si <sub>10</sub> O <sub>30</sub>               |
| Klorit          | (Mg,Fe'.Fe'.Alk)(OH) <sub>2</sub>  |
| Storolit        | H <sub>4</sub> (Fe,Mg) <sub>6</sub> (Al,Fe) <sub>24</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>16</sub> |

Çizelge 3. Demirci tuvenan cevherin mineralojik analizi (Emrullahoğlu 1975)

| Mineral                        | %      |
|--------------------------------|--------|
| Kyanit                         | 61.29  |
| Albit (Feldspat)               | 15.33  |
| Muskovit                       | 13.21  |
| Kuvars                         | 8.75   |
| Biotit-Turmalin-Gröna-Manyetit | 1.42   |
| Toplam                         | 100.00 |



Şekil 1. Tuvenan kyanit cevheri, sarsıntılı masa konsantre ve artığın XRD analizleri

### 2.3. Deneysel Numunelerin Hazırlanması

#### 2.3.1. Karışım Hazırlama ve Şekillendirme

Konsantre bilyalı değirmende 0.150 mm altına öğütüldükten sonra tek etkili preste şekillendirilmiştir.

#### 2.3.2. Sinterleme İşlemi

Şekillendirilen numuneleri 1300, 1350 ve 1400 °C sıcaklıklarda elektrikli fırında 5 °C/saat ısıtma hızı ile 2 saat süre ile sinterlenmiştir.

#### 2.3.3. Numunelere Uygulanan Testler

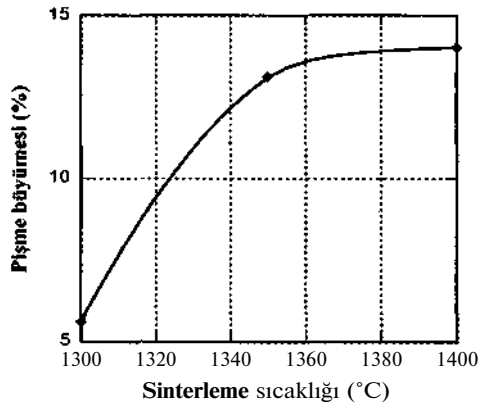
Sinterlenen numunelere aşağıdaki belirtilen testler uygulanmıştır..

- Pişme büyümesi
- Su emme
- Üç noktada eğme dayanımı
- XRD

## 3. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

### 3.1. Pişme Büyümesi

Pişme büyümesi sonuçları şekil 2 ve çizelge 4 'de sunulmuştur.



Şekil.2. Sinterleme sıcaklığı-pişme büyüme %'si değişimi

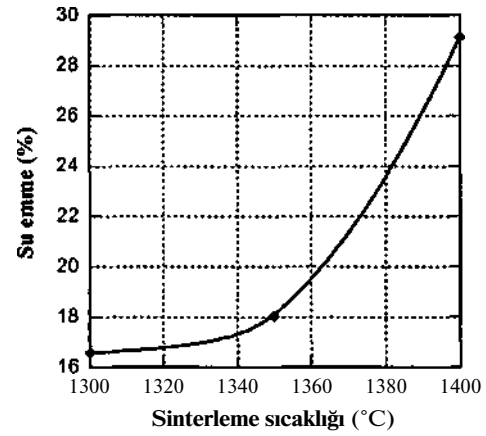
Çizelge 4. Numunelerinin artan sinterleme sıcaklığı ile pişme büyüme %'leri

| Sinterleme Sic. °C | 1300 | 1350  | 1400  |
|--------------------|------|-------|-------|
| Pişme büyümesi %   | 5.60 | 13.10 | 14.01 |

Şekil 2 ve çizelge 4'de görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığı arttıkça pişme büyümesi değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu büyümenin nedeni müllit dönüşümleridir. En kolay olarak kyanit'de meydana gelen müllit oluşum reaksiyonu yavaş olarak 1310 °C de başlar ve ani olarak hızlanarak 1350-1380 °C arasında % 17 genleşme meydana getirir. Bu nedenle numuneler büyümüştür.

### 3.2. Su Emme Deneyi Sonuçları

Su emme deneyi sonuçları şekil 3 ve çizelge 5'de sunulmuştur.



Şekil.3. Sinterleme sıcaklığı-su emme %'si değişimi

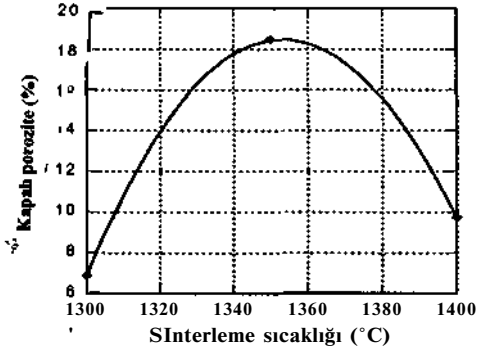
Çizelge 5. Sinterleme sıcaklığı-su emme %'si değişimi

| Sinterleme Sic. °C | 1300  | 1350  | 1400  |
|--------------------|-------|-------|-------|
| Su emme %          | 16.56 | 18.03 | 29.12 |

Şekil 3 ve çizelge 5'de görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığı arttıkça su emme %'lerinin arttığı görülmektedir. Numunenin hacimce büyümesi sırasında suyun girebileceği genişlikteki açık gözenek miktarı da artmıştır.

### 3.3. Kapalı Porozite

Kapalı porozite miktarının sinterleme sıcaklığı ile değişimi Şekil 4 ve Çizelge 6'da verilmiştir.



Şekil 4. Sinterleme sıcaklığı-kapalı porozite %'si değişimi

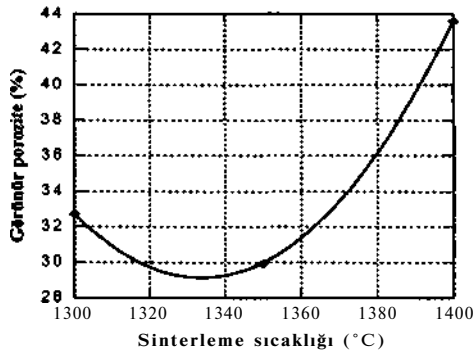
Çizelge 6. Sinterleme sıcaklığı-kapalı porozite %'si değişimi

| Sinterleme Sic. °C | 1300 | 1350  | 1400 |
|--------------------|------|-------|------|
| Kapalı porozite %  | 6.87 | 18.46 | 9.72 |

Şekil 4 ve Çizelge 6'daki sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı artışı ile birlikte kapalı porozite miktarında bir önce artış sonra azalma olduğu görülmektedir.

### 3.4. Görünür Porozite

Görünür porozite miktarının sinterleme sıcaklığı ile değişimi Şekil 5 ve Çizelge 7'de verilmiştir.



Şekil 5. Sinterleme sıcaklığı-görünür porozite %'si değişimi

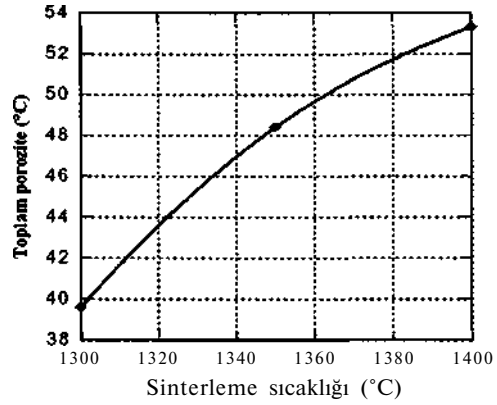
Çizelge 7. Sinterleme sıcaklığı-görünür porozite %'si değişimi

| Sinterleme Sic. °C | 1300  | 1350  | 1400  |
|--------------------|-------|-------|-------|
| Görünür porozite % | 32.70 | 29.92 | 43.58 |

Şekil 5 ve Çizelge 7'deki sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı artışı ile birlikte görünür porozite miktarında önce biraz azalma sonra büyük artış olduğu görülmektedir.

### 3.4. Toplam Porozite

Toplam porozite miktarının sinterleme sıcaklığı ile değişimi Şekil 6 ve Çizelge 8'de verilmiştir.



Şekil 6. Sinterleme sıcaklığı-toplam porozite %'si değişimi

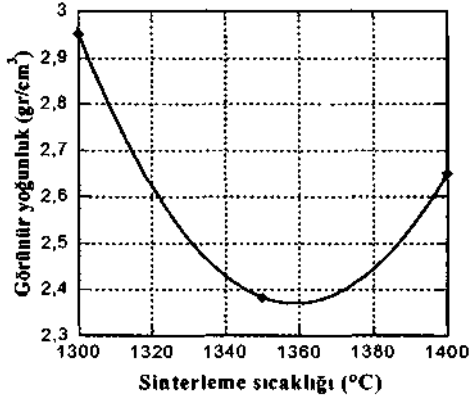
Çizelge 8. Sinterleme sıcaklığı-toplam porozite %'si değişimi

| Sinterleme Sic. °C | 1300  | 1350  | 1400  |
|--------------------|-------|-------|-------|
| Toplam porozite %  | 39.57 | 48.38 | 53.30 |

Şekil 6. ve Çizelge 8'deki sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı artışı ile birlikte görünür toplam porozite miktarında sürekli yükselme olduğu görülmektedir.

### 3.6. Görünür Yoğunluk

Görünür yoğunluk miktarının sinterleme sıcaklığı ile değişimi Şekil 7 ve Çizelge 9'da verilmiştir.



Şekil 7. Sinterleme sıcaklığı-görünür yoğunluk değişimi

Çizelge 9. Sinterleme sıcaklığı-görünür yoğunluk değişimi

| Sinterleme Sic. °C              | 1300 | 1350 | 1400  |
|---------------------------------|------|------|-------|
| Görünür yoğ. gr/cm <sup>3</sup> | 2.95 | 2.38 | 2.65. |

Şekil 7. ve çizelge 9 'daki sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı artışı ile birlikte görünür yoğunluk miktarında önce ani düşme sonra biraz yükselme olduğu görülmektedir. Görünür yoğunluk hesabında kapalı porlar da dahil olduğundan bu sonuçlar kapalı porozite değerlerindeki değişimle paralellik göstermektedir.

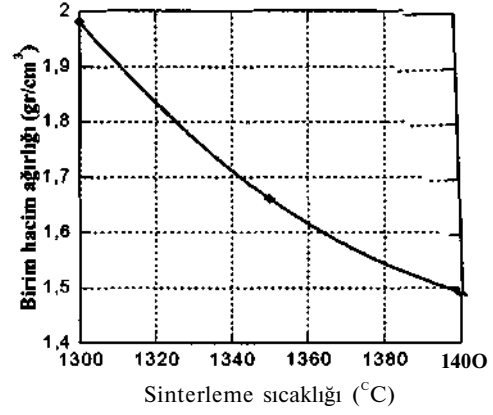
### 3.7 Birim Hacim Ağırlığı (bulkyoğunluk)

Birim hacim ağırlığının sinterleme sıcaklığı ile değişimi şekil 8 ve çizelge 10 'da verilmiştir.

Çizelge 10. Sinterleme sıcaklığı-birim hacim ağırlığı değişimi

| Sinterleme Sic. °C                | 1300 | 1350 | 1400 |
|-----------------------------------|------|------|------|
| B. H. ağırlığı gr/cm <sup>3</sup> | 1.98 | 1.66 | 1.49 |

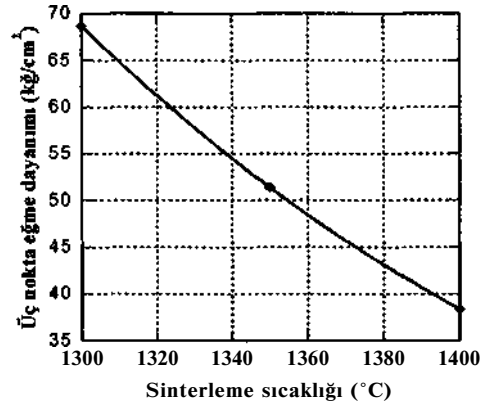
Şekil 8 ve çizelge 10'daki sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı artışı ile birlikte birim hacim ağırlığı değerinde numunelerde meydana gelen şişme nedeniyle azalma olmuştur.



Şekil 8. Sinterleme sıcaklığı-birim hacim ağırlığı değişimi

### 3.8 Üç Nokta Eğme Dayanımı

Numuneleri artan sinterleme sıcaklığı ile üç nokta eğme dayanımları değişimleri şekil 9 ve çizelge 11 'de verilmiştir.



Şekil 9. Sinterleme sıcaklığı-üç nokta eğme dayanımı değişimi

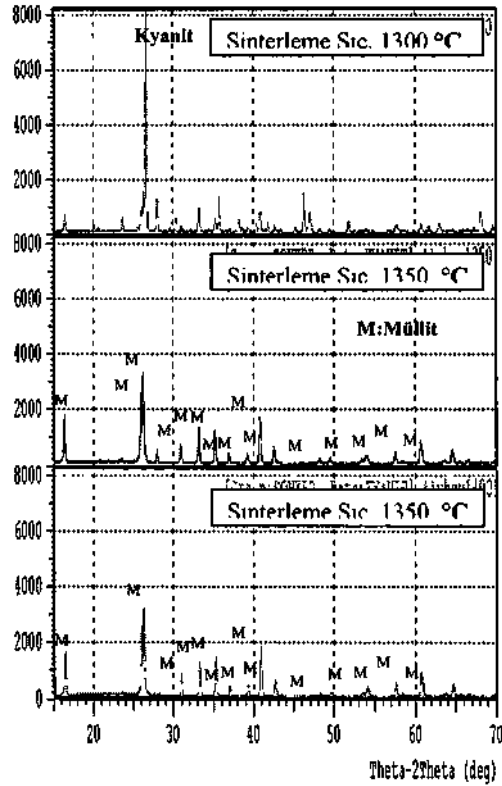
Çizelge 11. Sinterleme sıcaklığı-üç nokta eğme dayanımı değişimi (kg/cm<sup>2</sup>).

| Sinterleme Sic. °C            | 1300  | 1350  | 1400  |
|-------------------------------|-------|-------|-------|
| U.N.E.Day. kg/cm <sup>2</sup> | 68.65 | 51.34 | 38.30 |

Şekil 9 ve çizelge 11'de görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığı arttıkça numunelerde şişme nedeni ile gözenek miktarları artmış buna paralel olarak da numunelerin üç nokta eğme dayanımları düşmüştür.

### 3.9 XRD Analizi Sonuçları

Kyanit konsantrasyonundan üretilen ve üç farklı sıcaklıkta sinterlenen numunelerin XRD analiz paternleri şekil 10'da sunulmuştur.



Şekil 10. Kyanit konsantrasyonundan üretilen ve 1300, 1350 ve 1400 °C'lerde sinterlenen numunelerinin XRD paternleri

Şekil 10'da sunulan XRD paternleri incelendiğinde; 1300 °C de hakim olan faz kyanit fazı olup çok az miktarda müllit oluştuğu görülmektedir. 1350 °C'ye çıktığında ise tamamen hakim olan faz müllit fazıdır. Burada 2θ = 28° 'de görülen kyanit piki boy olarak çok kısalmıştır. 1400 °C'de ise müllit piklerin boyunda biraz daha artış olurken 2θ = 28°'de görülen kyanit piki kaybolmuştur. Burada oluşan müllit fazı miktarı en yüksek olmuştur.

### 4. SONUÇLAR

Tuvenan kyanit cevherinin sarsıntılı masa ile zenginleştirilmesi sonucu iyi kalitede konsantrasyon üretilmiştir.

Sinterleme sıcaklığı arttıkça pişme büyümesi artmıştır. Kyanit'in müllite dönüşümü sırasında %17 genişleme meydana gelmektedir.

1350 °C'de kyanit dönüşümü sırasında kapalı porozite oranı % 18.46 gibi en yüksek olurken, görünür porozite oranı ise % 29.92 değeri ile en düşük olarak gerçekleşmiştir. Toplam porozite ise artan sinterleme sıcaklığı ile artmış ve 1400 °C 'de % 53.30'a ulaşmıştır. Gözenek miktarı arttıkça dayanım düşerken buna karşılık malzemenin ısı yalıtım özelliği artar.

Sinterleme sıcaklığı artışı ile birim hacim ağırlığı artarken üç nokta eğme dayanımlarında azalma meydana gelmiştir. Bu sonuçlar normaldir. Müllit oluşumu için 1350 °C yeterli olmuştur.

### KAYNAKLAR

- Emrulloğlu Ö.F. (1975). *Demirci (Manisa) kyanit cevherinin değerlendirilmesi*, MMLS Tezi. I.T.Ü Maden Fakültesi Cevher Hazırlama Kürsüsü. Maçka/İstanbul
- Emrulloğlu Ö.F. (1981). *Demirci (Manisa) kyanit cevherinin zenginleştirilmesi ve sentetik müllit üretimi*, 1. Seramik Teknik Kongresi 13-16 Ocak Ankara
- Varley.E.R (1972). *Silimanit, Andalusite, Kyanit*, Overseas Geological Surveys Mineral Resources Division. Her Majesty's Stationary Office London.
- Ceramic Industry (2003). *Materials Handbook*. Special Section, Brick and Clay Record.p.70-80
- U.S. Dept of The Interior Bureau of Mines (1965). *Mineral Facts and Problems*. Washington page. 481-489.